

ニッケル触媒による芳香族アミドのオルト位炭素–フッ素結合切断を経る塩化アリールとの還元的クロスカップリング反応

(阪大院工) ○野平 一樹・茶谷 直人

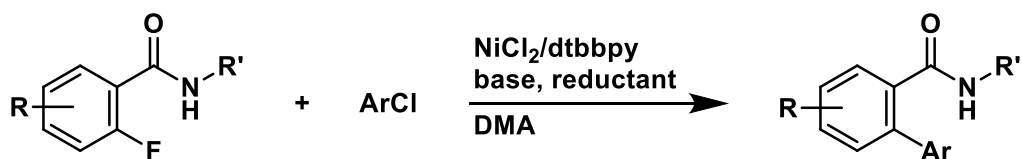
Nickel-Catalyzed Cross-Electrophile Coupling Between C(sp²)-F and C(sp²)-Cl Bonds by the Reaction of ortho-Fluoro Aromatic Amides with Aryl Chlorides. (*Faculty of Engineering, Osaka University*) ○Itsuki Nohira, Naoto Chatani

The cross-electrophile coupling that couples two different electrophiles under reductive conditions has been recognized as a new alternative for the conventional cross-coupling between nucleophiles and electrophiles, and has provided a powerful tool to form C-C bond. We report herein the reaction of ortho-fluoro-substituted aromatic amides with aryl chlorides in the presence of a nickel catalyst under reductive conditions gives biaryl compounds. The cleavage of carbon-fluorine bonds is included as a key step in the reaction.

Keywords : Nickel Catalyst; Carbon-Fluorine Bond Cleavage; Carbon-Chlorine Bond Cleavage; Aromatic Amide; Cross-Electrophile Coupling

還元的クロスカップリング反応は還元条件下でハロゲン化物等の異なる求電子剤同士をカップリングする反応であり、有機金属化合物の事前調製が必要な従来のクロスカップリング反応に代わる炭素–炭素結合形成の手法として注目されている。様々な求電子剤を用いた反応が報告されてきた中で、C(sp²)-C(sp²)結合の形成において似た反応性をもつ求電子剤同士の選択的なクロスカップリングを達成するために、二元触媒系を用いた反応¹⁾や配向基を用いた反応²⁾が開発されている。しかし、反応性の低いフッ化アリールを求電子剤として用いた還元的カップリング反応の報告例は少なく、用いるフッ化アリールもパーフルオロ化合物に限られている³⁾。

今回、オルト位にフッ素をもつ芳香族アミドと塩化アリールをニッケル触媒存在下、還元条件で反応させると、炭素–フッ素結合の切断を伴ってビアリール化合物が得られることを見出した。本反応では、最近当研究室が報告した芳香族アミドのオルト位炭素–フッ素結合切断を経るアルキンとの環化付加反応⁴⁾と同様に、塩基の効果によって形成されたアニオン性ニッケル錯体が鍵中間体として働いている。



1) (a) Ackerman, L. K. G.; Lovell, M. M.; Weix, D. J. *Nature* **2015**, 524, 454. (b) Huang, L. B.; Ackerman, L. K. G.; Kang, K.; Parsons, A. M.; Weix, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 10978. (c) Kang, K.; Huang, L.; Weix, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 10634.

2) (a) Tang, J.; Liu, L. L.; Yang, S.; Cong, X.; Luo, M.; Zeng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 7715. (b) Tang, J.; Fan, F.; Cong, X.; Zhao, L.; Luo, M.; Zeng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 12834.

3) Dewanji, A.; Bülow, R. F.; Rueping, M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 1611.

4) Nohira, I.; Liu, S.; Bai, R.; Lan, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 17306.